(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0147667
(43) 공개일자 2021년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 1/00 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01) *H01L 21/768* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 1/006 (2013.01)
B22F 1/0044 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0065236
(22) 출원일자 2020년05월29일
심사청구일자 2020년05월29일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호(압구정동, 한양아파트)
유은민
서울특별시 성북구 안암로 45, 501호(안암동5가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

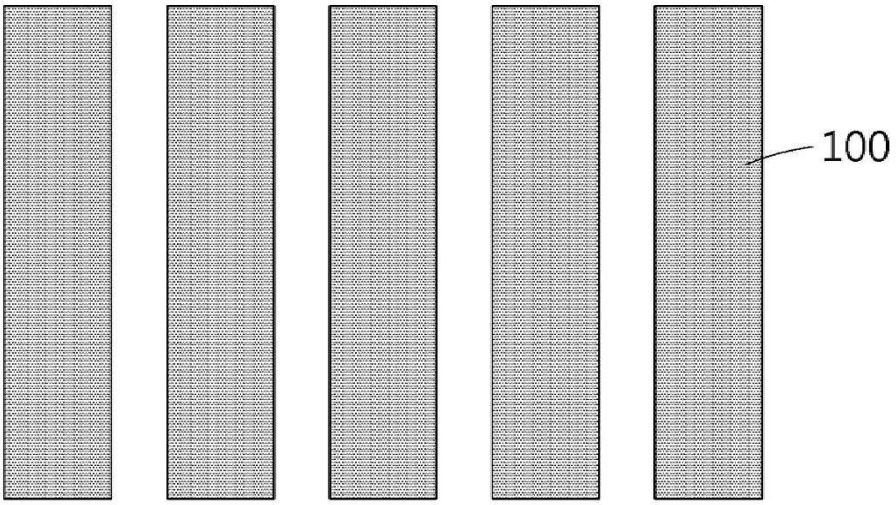
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **코발트-텅스텐 합금 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 코발트-텅스텐 합금 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 전기 도금법을 이용하여 형성되고, 텅스텐의 함량에 따라 결정 구조가 제어되며, 어닐링을 통해 전기 비저항이 감소될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B22F 1/0085 (2013.01)
C22C 19/07 (2013.01)
C25D 1/04 (2013.01)
H01L 21/288 (2013.01)
H01L 21/76841 (2013.01)

(72) 발명자
문준환
서울특별시 성북구 보문사길 111, 110동 1404호(보문동6가, 보문파크뷰자이)

전유상
서울특별시 송파구 동남로 225, 103동 1301호(가락동, 래미안파크팰리스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SRFC-TA1703-06
과제번호	SRFC-TA1703-06
부처명	사기업 (삼성전자주식회사)
과제관리(전문)기관명	삼성전자주식회사
연구사업명	삼성미래기술육성사업
연구과제명	전기화학공정 기반 저저항 플러그 배선소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2017.09.01 ~ 2020.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기 도금법을 이용하여 형성되고, 텅스텐의 함량에 따라 결정 구조가 제어되며, 어닐링을 통해 전기 비저항이 감소된 코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 어닐링을 통해 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)이 형성되어, 상기 전기 비저항이 감소되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속간 화합물은 XRD(x-ray diffraction) 분석시, 40.70° ± 0.3°, 43.88° ± 0.3° 및 46.46° ± 0.3° 의 2θ 에서 나타나는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 어닐링은 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 텅스텐의 함량이 25.1 at.%인 경우에, 상기 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 텅스텐의 함량이 15.8 at.% 내지 19.1 at.%인 경우에, 상기 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure) 및 다결정 구조(poly-crystalline structure)를 포함하는 혼합 구조로 제어되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 텅스텐의 전구체 농도 및 전류 밀도(current density) 중 적어도 하나를 조절하여 상기 텅스텐의 함량이 제어되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 8

제1항에 있어서,

전구체인 황산코발트·7수화물(cobalt sulfate heptahydrate, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 텅스텐산나트륨·7수화물(sodium tungstate dihydrate, $Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$)을 포함하는 탈온수 기반의 용액을 이용하는 상기 전기 도금법을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탈온수 기반의 용액은 완충제인 붕산(boric acid, H_3BO_3) 및 시트르산(citric acid, $C_6H_8O_7$)과 첨가제인 시트르산 나트륨(sodium citrate tribasic dihydrate, $C_6H_7Na_3O_8$)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 10

제1항에 있어서,

반도체 소자의 BEOL(back end of line) 층에 구비된 비아(via), 컨택(contact) 및 금속 배선층(metal line) 중 적어도 하나에 배리어(barrier) 및 라이너(liner) 중 적어도 하나로 적용되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 배선층의 금속층 상에 형성되는 상기 배리어 및 상기 라이너로 적용되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선.

청구항 12

나노 템플릿 상에 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐(Co-W) 합금 나노선을 형성하는 단계 및

상기 형성된 합금 나노선을 어닐링하는 단계

를 포함하고,

상기 합금 나노선을 형성하는 단계는,

텅스텐의 함량에 따라 상기 합금 나노선의 결정 구조가 제어되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 어닐링하는 단계는, 상기 어닐링을 통해 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)을 형성하여, 전기 비저항을 감소시키는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 어닐링하는 단계는, 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 어닐링을 수행하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 합금 나노선을 형성하는 단계는,

상기 텅스텐의 함량을 25.1 at.%으로 조절하여, 상기 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 합금 나노선을 형성하는 단계는,

상기 텅스텐의 함량을 15.8 at.% 내지 19.1 at.%로 조절하여, 상기 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 합금 나노선을 형성하는 단계는, 코발트와 상기 텅스텐의 동시 환원을 위해 1.25 mA/cm^2 내지 5.00 mA/cm^2의 전류 밀도가 인가되는 환경에서 상기 전기 도금법을 이용하여 상기 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 합금 나노선을 형성하는 단계는, 상기 텅스텐의 전구체 농도를 0.20 mol L^{-1}로 조절하고, 전류 밀도를 5.00mA/cm^2으로 조절하여 상기 텅스텐의 함량을 제어하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 나노 템플릿은 폴리카보네트 맴브레인(polycarbonate membrane, PCM) 또는 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO)을 포함하고, 적어도 하나 이상의 나노 다공성 트랙이 형성되는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 나노 템플릿으로부터 상기 어닐링된 합금 나노선을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코발트-텅스텐 합금 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성하는 기술적 사상에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 소자를 포함한 직접 회로 제조공정에서 널리 사용되고 있는 구리(Cu) 금속배선(metalization)은 전기도금(electroplating) 공정과 다마신(damascene) 공정을 통해 제조되고 있으며, 구리 금속배선을 둘러싸고 있는 저유전율 유전체(low-k dielectric)로의 확산을 막기 위해 TaN 배리어(barrier)와 Cu 도금을 용이하기 하기 위한 Ta 라이너층(liner)을 필요로 한다.

[0003] 배리어층과 라이너층의 TaN/Ta 이중층 구조는 소자의 원하는 수명을 달성하는 데 중요하지만, Cu 금속 배선보다 전기 저항이 훨씬 높을 뿐만 아니라 단차가 있는 표면에서 일정한 두께를 유지(step coverage)하기 어려운 문제점이 있다.

[0004] 또한, 반도체의 고직접화가 가속됨에 따라 금속배선의 급격한 저항 증가가 트랜지스터의 속도, 에너지 소모 등의 측면에서 소자 전체에 부정적인 영향을 미치며, 특히 배리어/라이너층의 두께는 한계에 도달하여 배선 저항의 대부분을 차지하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2088094호, "나노스케일 금속 나노선 및 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전기 도금법을 이용하여 비정질 구조 및 낮은 전기 비저항을 갖는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성할 수 있는 코발트-텅스텐 합금 및 그의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 금속배선의 저유전율 유전체로의 확산을 방지하는 배리어 및 금속배선 도금을 위한 라이너로서 작용하여 단일층으로 금속 배선 공정에 사용될 수 있는 코발트-텅스텐 합금 및 그의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 전기 도금법을 이용하여 형성되고, 텅스텐의 함량에 따라 결정 구조가 제어되며, 어닐링을 통해 전기 비저항이 감소될 수 있다.

[0009] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 어닐링을 통해 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)이 형성되어, 전기 비저항이 감소될 수 있다.

[0010] 일측에 따르면, 금속간 화합물은 XRD(x-ray diffraction) 분석시, 40.70° ± 0.3°, 43.88° ± 0.3° 및 46.46° ± 0.3° 의 2θ에서 나타날 수 있다.

[0011] 일측에 따르면, 어닐링은 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0012] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐의 함량이 25.1 at.%인 경우에, 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어될 수 있다.

[0013] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐의 함량이 15.8 at.% 내지 19.1 at.%인 경우에, 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure) 및 다결정 구조(poly-crystalline structure)를 포함하는 혼

합 구조로 제어될 수 있다.

[0014] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐의 전구체 농도 및 전류 밀도(current density) 중 적어도 하나를 조절하여 텅스텐의 함량이 제어될 수 있다.

[0015] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 전구체인 황산코발트·7수화물(cobalt sulfate heptahydrate, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 텅스텐산나트륨·7수화물(sodium tungstate dihydrate, $Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$)을 포함하는 탈온수 기반의 용액을 이용하는 전기 도금법을 통해 형성될 수 있다.

[0016] 일측에 따르면, 탈온수 기반의 용액은 완충제인 붕산(boric acid, H_3BO_3) 및 시트르산(citric acid, $C_6H_8O_7$)과 첨가제인 시트르산 나트륨(sodium citrate tribasic dihydrate, $C_6H_7Na_3O_8$)을 더 포함할 수 있다.

[0017] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 반도체 소자의 BEOL(back end of line) 층에 구비된 비아(via), 컨택(contact) 및 금속 배선층(metal line) 중 적어도 하나에 대하여 배리어(barrier) 및 라이너(liner) 중 적어도 하나로 적용될 수 있다.

[0018] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 금속 배선층의 금속층 상에 형성되는 배리어 및 라이너로 적용될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿 상에 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐(Co-W) 합금 나노선을 형성하는 단계 및 형성된 합금 나노선을 어닐링하는 단계를 포함하고, 여기서, 합금 나노선을 형성하는 단계는 텅스텐의 함량에 따라 합금 나노선의 결정 구조가 제어될 수 있다.

[0020] 일측에 따르면, 어닐링 하는 단계는 어닐링을 통해 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)을 형성하여, 전기 비저항을 감소시킬 수 있다.

[0021] 일측에 따르면, 어닐링 하는 단계는 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 어닐링을 수행할 수 있다.

[0022] 일측에 따르면, 합금 나노선을 형성하는 단계는 텅스텐의 함량을 25.1 at.%으로 조절하여, 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어할 수 있다.

[0023] 일측에 따르면, 합금 나노선을 형성하는 단계는 텅스텐의 함량을 15.8 at.% 내지 19.1 at.%로 조절하여, 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어할 수 있다.

[0024] 일측에 따르면, 합금 나노선을 형성하는 단계는 코발트와 텅스텐의 동시 환원을 위해 1.25 mA/cm^2 내지 5.00 mA/cm^2의 전류 밀도가 인가되는 환경에서 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성할 수 있다.

[0025] 일측에 따르면, 합금 나노선을 형성하는 단계는 텅스텐의 전구체 농도를 0.20 mol L^{-1}로 조절하고, 전류 밀도를 5.00mA/cm^2으로 조절하여 텅스텐의 함량을 제어할 수 있다.

[0026] 일측에 따르면, 나노 템플릿은 폴리카보네트 맴브레인(polycarbonate membrane, PCM) 또는 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO)을 포함하고, 적어도 하나 이상의 나노 다공성 트랙이 형성될 수 있다.

[0027] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿으로부터 어닐링된 합금 나노선을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 일실시예에 따르면, 본 발명은 전기 도금법을 이용하여 비정질 구조와 낮은 전기 비저항을 갖는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 금속배선의 저유전율 유전체로의 확산을 방지하는 배리어 및 금속배선 도금을 위한 라이너로서 작용하여 단일층으로 금속 배선 공정에 사용될 수 있는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3a 내지 도 3d는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법의 구현예를 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 HRTEM 이미지와 SAED 이미지를 도시한다.

도 5는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 XRD 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

도 6은 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 어닐링 온도에 따른 결정성 특성의 변화를 설명하기 위한 도면이다.

도 7은 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 조성, 나노선 직경 및 어닐링 온도에 따른 전기적 특성 변화를 설명하기 위한 도면이다.

도 8은 일실시예에 따른 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 적용예를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 문서의 다양한 실시 예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다.

[0032] 실시 예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시 예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 하기에서 다양한 실시 예들을 설명에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0034] 그리고 후술되는 용어들은 다양한 실시 예들에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0035] 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다.

[0036] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다.

[0037] 본 문서에서, "A 또는 B" 또는 "A 및/또는 B 중 적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다.

[0038] "제1," "제2," "첫째," 또는 "둘째," 등의 표현들은 해당 구성요소들을, 순서 또는 중요도에 상관없이 수식할 수 있고, 한 구성요소를 다른 구성요소와 구분하기 위해 사용될 뿐 해당 구성요소들을 한정하지 않는다.

[0039] 어떤(예: 제1) 구성요소가 다른(예: 제2) 구성요소에 "(기능적으로 또는 통신적으로) 연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 어떤 구성요소가 상기 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나, 다른 구성요소(예: 제3 구성요소)를 통하여 연결될 수 있다.

[0040] 본 명세서에서, "~하도록 구성된(또는 설정된)(configured to)"은 상황에 따라, 예를 들면, 하드웨어적 또는 소프트웨어적으로 "~에 적합한," "~하는 능력을 가지는," "~하도록 변경된," "~하도록 만들어진," "~를 할 수 있는," 또는 "~하도록 설계된"과 상호 호환적으로(interchangeably) 사용될 수 있다.

[0041] 어떤 상황에서는, "~하도록 구성된 장치"라는 표현은, 그 장치가 다른 장치 또는 부품들과 함께 "~할 수 있는" 것을 의미할 수 있다.

[0042] 예를 들면, 문구 "A, B, 및 C를 수행하도록 구성된(또는 설정된) 프로세서"는 해당 동작을 수행하기 위한 전용 프로세서(예: 임베디드 프로세서), 또는 메모리 장치에 저장된 하나 이상의 소프트웨어 프로그램들을 실행함으로써, 해당 동작들을 수행할 수 있는 범용 프로세서(예: CPU 또는 application processor)를 의미할 수 있다.

[0043] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or' 이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or' 를 의미한다.

[0044] 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다' 라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0046] 상술한 구체적인 실시예들에서, 발명에 포함되는 구성 요소는 제시된 구체적인 실시 예에 따라 단수 또는 복수

로 표현되었다.

[0047] 그러나, 단수 또는 복수의 표현은 설명의 편의를 위해 제시한 상황에 적합하게 선택된 것으로서, 상술한 실시예들이 단수 또는 복수의 구성 요소에 제한되는 것은 아니며, 복수로 표현된 구성 요소라 하더라도 단수로 구성되거나, 단수로 표현된 구성 요소라 하더라도 복수로 구성될 수 있다.

[0048] 한편 발명의 설명에서는 구체적인 실시 예에 관해 설명하였으나, 다양한 실시 예들이 내포하는 기술적 사상의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다.

[0049] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 아니되며 후술하는 청구범위뿐만 아니라 이 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0051] 도 1은 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선을 설명하기 위한 도면이다.

[0052] 도 1을 참조하면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 전기 도금법을 통해 형성되어, 비정질 구조 및 상대적으로 낮은 전기 비저항을 갖도록 구현될 수 있다.

[0053] 또한, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 금속배선의 저유전율 유전체로의 확산을 방지하는 배리어 및 금속배선 도금을 위한 라이너로서 작용하여 단일층으로 금속 배선 공정에 사용될 수 있다.

[0054] 구체적으로, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)은 전기 도금법을 이용하여 형성되고, 텅스텐의 함량에 따라 결정 구조가 제어되며, 어닐링(annealing)을 통해 전기 비저항이 감소할 수 있다.

[0055] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)은 어닐링을 통해 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)이 형성되어, 전기 비저항이 감소될 수 있다.

[0056] 일측에 따르면, 금속간 화합물은 XRD(x-ray diffraction) 분석 시, 40.70° ± 0.3°, 43.88° ± 0.3° 및 46.46° ± 0.3°의 2θ에서 나타날 수 있다. 여기서, 금속간 화합물은 XRD 분석 시에 도출되는 XRD 피크(peak) 위치에 대응될 수 있다.

[0057] 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)의 금속간 화합물은 이후 도 6을 통해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0058] 일측에 따르면, 어닐링은 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 배리어로 이용되는 경우에600 ℃ 미만의 온도로 어닐링되어 형성되고, 라이너로 이용되는 경우에 600 ℃의 온도로 어닐링되어 형성될 수 있다.

[0059] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)은 텅스텐의 함량이 25.1 at.%인 경우에, 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어될 수 있다.

[0060] 또한, 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)은 텅스텐의 함량이 15.8 at.% 내지 19.1 at.%인 경우에, 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure) 및 다결정 구조(poly-crystalline structure)를 포함하는 혼합 구조로 제어될 수 있다.

[0061] 여기서, 비정질 유사 구조는 결정 사이즈(grain size)가 비정질 구조만큼 작게 형성되어, 비정질 구조와 동일한 특성을 나타내는 나노 결정 구조를 의미할 수 있다.

[0062] 일측에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)은 텅스텐의 전구체 농도 및 전류 밀도(current density) 중 적어도 하나를 조절하여 텅스텐의 함량이 제어될 수 있다.

[0063] 예를 들면, 코발트-텅스텐 합금 나노선(100)은 전구체인 황산코발트·7수화물(cobalt sulfate heptahydrate, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 텅스텐산나트륨·7수화물(sodium tungstate dihydrate, $Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$)을 포함하는 탈온수 기반의 용액을 이용하는 전기 도금법을 통해 형성될 수 있다.

[0064] 또한, 탈온수 기반의 용액은 완충제인 붕산(boric acid, H_3BO_3) 및 시트르산(citric acid, $C_6H_8O_7$)과 첨가제인 시트르산 나트륨(sodium citrate tribasic dihydrate, $C_6H_7Na_3O_8$)을 더 포함할 수 있다.

[0065] 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 이후 도 2 내지 7을 통해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0067] 도 2는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0068] 다시 말해, 도 2는 도 1을 통해 설명한 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법을 설명하기 위한 도면으로, 이후 도 2를 통해 설명하는 내용 중 도 1을 통해 설명한 내용과 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0069] 도 2를 참조하면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 전기 도금법을 이용하여 비정질 구조와 낮은 전기 비저항을 갖는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 제공할 수 있다.

[0070] 또한, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 금속배선의 저유전율 유전체로의 확산을 방지하는 배리어 및 금속배선 도금을 위한 라이너로서 작용하여 단일층으로 금속 배선 공정에 사용될 수 있는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 제공할 수 있다.

[0071] 구체적으로, 최근 스케일링 부스터 및 다양한 재료를 활용한 새로운 프로세스 혁신에 관한 연구 및 개발이 활발하게 이루어 지고 있으며, 그 중 코발트(Co) 계열의 합금을 기반으로 한 단일층은 높은 비저항 값을 가지는 TaN/Ta 이중층 구조를 대체하기에 유망한 것으로 나타났다.

[0072] 이에, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 기존의 이중층 구조를 대체하기 위해 단일층 합금화 접근법을 적용 하였으며, 단일층 합금화 접근법은 비정질 구조 또는 결정립 스터핑 효과(stuffing effect)를 형성함으로써 장벽 특성을 개선할 수 있으며, 비정질 구조는 결정립계를 통한 확산 경로를 제거함으로써 탁월한 확산 방지 특성을 나타낼 수 있다.

[0073] 또한, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 단일층 합금 소재는 다층구조로 인해 생기는 계면 저항(interface resistance)을 감소시킴과 동시에 질화물(TaN, 비저항: 160-400 μΩ·cm) 보다 낮은 전기 비저항 값을 가질 수 있다.

[0074] 도 2에 따르면, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿 상에 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐(Co-W) 합금 나노선을 형성할 수 있다.

[0075] 예를 들면, 전기 도금법을 이용하여 형성되는 코발트-텅스텐 합금 나노선은 $Co_{100-x}W_x$으로 표현될 수 있으며, 여기서, 텅스텐의 함량 x는 $0\ \text{at.\%} < x \leq 25.1\ \text{at.\%}$일 수 있다.

[0076] 또한, 나노 템플릿은 폴리카보네트 맴브레인(polycarbonate membrane, PCM) 또는 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO)을 포함하고, 적어도 하나 이상의 나노 다공성 트랙이 형성될 수 있다. 여기서, 나노 다공성 트랙은 전기도금법을 통해 코발트-텅스텐 합금 나노선이 증착 형성되는 영역일 수 있다.

[0077] 일측에 따르면, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 전구체인 황산코발트·7수화물(cobalt sulfate heptahydrate, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 0.20 M) 및 텅스텐산나트륨·7수화물(sodium tungstate dihydrate, $Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$; 0.10 또는 0.20 M)을 포함하는 탈온수 기반의 용액을 이용하는 전기 도금법을 통해 나노 템플릿 상에 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성할 수 있다.

[0078] 또한, 탈온수 기반의 용액은 완충제인 붕산(boric acid, H_3BO_3; 0.65 M) 및 시트르산(citric acid, $C_6H_8O_7$; 0.04 M)과 첨가제인 시트르산 나트륨(sodium citrate tribasic dihydrate, $C_6H_7Na_3O_8$; 0.25 또는 0.50 M)을 더 포함할 수 있다.

[0079] 한편, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량에 따라 합금 나노선의 결정 구조가 제어될 수 있다.

[0080] 일측에 따르면, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량을 25.1 at.%으로 조절하여, 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어할 수 있다.

[0081] 또한, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량을 15.8 at.% 내지 19.1 at.%으로 조절하여, 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조(amorphous-like structure) 및 다결

정 구조(poly-crystalline structure)를 포함하는 혼합 구조로 제어할 수 있다.

[0082] 바람직하게는, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량을 25.1 at.%으로 조절하여, 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조로 제어할 수 있다.

[0083] 즉, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량을 제어하여 비정질 구조를 갖는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성할 수 있다.

[0084] 일측에 따르면, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 전구체 농도 및 전류 밀도(current density) 중 적어도 하나를 조절하여 텅스텐의 함량을 제어할 수 있다.

[0085] 다시 말해, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성하는 과정에서, 텅스텐 전구체 용액의 농도 및 전류 밀도를 조절하여 텅스텐의 함량을 제어할 수 있다.

[0086] 예를 들면, 210 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 코발트와 텅스텐의 동시 환원을 위해 1.25 mA/cm^2 내지 5.00 mA/cm^2의 전류 밀도가 인가되는 환경에서 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐 합금 나노선을 형성할 수 있다.

[0087] 220 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 형성된 합금 나노선을 어닐링(annealing)할 수 있다.

[0088] 일측에 따르면, 220 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿으로부터 형성된 합금 나노선을 분리할 수 있으며, 분리된 합금 나노선에 대한 어닐링을 진행할 수 있다.

[0089] 일측에 따르면, 220 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 어닐링을 통해 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)을 형성하여, 형성된 합금 나노선의 전기 비저항을 감소시킬 수 있다.

[0090] 일측에 따르면, 220 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 형성된 합금 나노선을 어닐링할 수 있으나, 바람직하게는 600 ℃의 온도에서 형성된 합금 나노선을 어닐링 할 수 있다.

[0091] 즉, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 비정질 구조로 형성된 코발트-텅스텐 합금 나노선에 대하여 어닐링을 수행하여, 비정질 구조로 형성된 코발트-텅스텐 합금 나노선의 전기 비저항을 낮출 수 있다.

[0092] 한편, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0093] 보다 구체적으로, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿을 형성하기 위해 템플릿 물질 상에 적어도 하나 이상의 나노 다공성 트랙을 형성하고, 나노 다공성 트랙이 형성된 템플릿 물질의 일 측면에 작업 전극층을 형성할 수 있다.

[0094] 예를 들면, 나노 템플릿은 폴리카보네트 맴브레인 또는 양극산화알루미늄을 포함하고, 작업 전극층은 은(Ag) 전극 및 금(Au) 전극 중 적어도 하나일 수 있으나, 바람직하게는 작업 전극층은 은(Ag) 전극으로 구현될 수 있다.

[0095] 일측에 따르면, 양극산화알루미늄은 소정의 산성 용액을 이용하여 알루미늄을 산화시켜 만든 다공성 기판일 수 있으며, 작업 전극층은 전자빔증착기(e-beam evaporator)를 이용하여 폴리카보네트 맴브레인 또는 양극산화알루미늄 상에 증착 형성될 수 있다.

[0096] 도 3a 내지 도 3d는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법의 구현예를 설명하기 위한 도면이다.

[0097] 다시 말해, 도 3a 내지 도 3d는 도 2를 통해 설명한 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법의 구현 예시를 설명하는 도면으로, 이후 도 3a 내지 도 3d를 통해 설명하는 내용 중 도 2를 통해 설명한 내용과 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0098] 도 3a 내지 도 3d를 참조하면, 310 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿(311, 321)을 형성하기 위해 템플릿 물질(311)에 적어도 하나 이상의 나노 다공성 트랙을 형성할 수

있다.

[0099] 예를 들면, 나노 템플릿(311, 321)은 폴리카보네트 맴브레인(polycarbonate membrane, PCM) 또는 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO)을 포함할 수 있다.

[0100] 또한, 310 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 템플릿 물질(311)에서 코발트-텅스텐(Co-W) 합금 나노선(331)을 형성하고자 하는 영역을 에칭하여 나노 다공성 트랙을 형성할 수 있다.

[0101] 320 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 다공성 트랙이 형성된 템플릿 물질(311)의 일 측면에 작업 전극층(321)을 형성하여 나노 템플릿(311, 321)을 완성할 수 있다.

[0102] 예를 들면, 320 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 다공성 트랙이 형성된 템플릿 물질(311)의 일 측면에 전자빔증착기(e-beam evaporator)를 이용하여 은(Ag)을 300nm 두께로 증착할 수 있다.

[0103] 여기서, 증착된 은(Ag)은 전기 도금법의 수행을 위한 작업 전극으로 이용될 수 있으며, 백금(Pt) 전극판을 상대 전극으로 이용할 수 있다.

[0104] 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿(311, 321) 상에 전기 도금법을 이용하여 코발트-텅스텐 합금 나노선(311)을 형성할 수 있다.

[0105] 예를 들면, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 전구체인 황산코발트·7수화물(cobalt sulfate heptahydrate, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 0.20 M) 및 텅스텐산나트륨·7수화물(sodium tungstate dihydrate, $Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$; 0.10 또는 0.20 M)을 포함하는 탈온수 기반의 용액을 이용하는 전기 도금법을 통해 나노 템플릿(311, 321) 상에 코발트-텅스텐 합금 나노선(331)을 형성할 수 있다.

[0106] 또한, 탈온수 기반의 용액은 완충제인 붕산(boric acid, H_3BO_3; 0.65 M) 및 시트르산(citric acid, $C_6H_8O_7$; 0.04 M)과 첨가제인 시트르산 나트륨(sodium citrate tribasic dihydrate, $C_6H_7Na_3O_8$; 0.25 또는 0.50 M)을 더 포함할 수 있다.

[0107] 또한, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 코발트와 텅스텐을 동시에 환원시키기 위해 1.25 mA/cm^2 내지 5.00 mA/cm^2의 전류 밀도를 인가할 수 있다.

[0108] 한편, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량에 따라 합금 나노선의 결정 구조가 제어될 수 있다.

[0109] 일측에 따르면, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량이 25.1 at.%인 경우에, 합금 나노선의 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)로 제어될 수 있다.

[0110] 또한, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 함량이 15.8 at.% 내지 19.1 at.%인 경우에, 합금 나노선의 결정 구조가 비정질 유사 구조(amorphous-like structure) 및 다결정 구조(poly-crystalline structure)를 포함하는 혼합 구조로 제어될 수 있다.

[0111] 일측에 따르면, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐의 전구체 농도 및 전류 밀도(current density) 중 적어도 하나를 조절하여 텅스텐의 함량을 제어할 수 있다.

[0112] 바람직하게는, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐 전구체를 포함하는 탈온수 기반의 용액의 농도와 전류 밀도를 모두 조절하여 텅스텐의 함량을 제어할 수 있다.

[0113] 구체적으로, 코발트-텅스텐 조성별 합성 조건을 도시하는 하기 표 1에 따르면, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐 전구체 물질인 텅스텐산나트륨·7수화물($Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$) 및 첨가제인 시트르산 나트륨($C_6H_7Na_3O_8$)의 농도와, 전류 밀도를 조절하여 텅스텐의 함량을 제어할 수 있다.

표 1

Experimental conditions			W-content (at.%)
Na_2WO_4 (mol L^{-1})	$C_6H_7Na_3O_8$ (mol L^{-1})	Current density (mA/cm^2)	
0.00	0.00	1.25	0.0
0.10	0.25	1.25	3.5
0.10	0.25	5.00	7.5
0.10	0.50	1.25	8.5
0.10	0.50	5.00	15.8
0.20	0.50	1.25	19.1
0.20	0.50	5.00	25.1

[0114]

[0115] 바람직하게는, 330 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 텅스텐산나트륨·7수화물($Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$)의 농도를 0.20 mol L^{-1}, 시트르산 나트륨($C_6H_7Na_3O_8$)의 농도를 0.50 mol L^{-1}으로 조절하고, 전류밀도를 5.00mA/cm^2으로 조절하여 텅스텐의 함량을 25.1 at.%으로 제어할 수 있으며, 이를 통해 코발트-텅스텐 합금 나노선의 결정 구조를 비정질 유사 구조로 제어할 수 있다.

[0116] 340 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 나노 템플릿(311, 321)으로부터 합금 나노선(331)을 분리할 수 있다.

[0117] 예를 들면, 340 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 작업 전극(321)을 접착성 테이프로 제거하고, 디클로로메탄 용액(CH_2Cl_2)으로 합금 나노선(331)을 포함하는 템플릿 물질(311)을 선택적으로 제거하며, 이후 원심분리기를 통해 클로로포름 용액($CHCl_3$) 및 아세톤으로 5회 이상 세척하여 템플릿 물질(311) 내부에 존재하였던 합금 나노선(331)을 분리할 수 있다.

[0118] 일측에 따르면, 340 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 3M의 수산화 나트륨(NaOH)을 이용하여 약 15분간 교반하여 템플릿 물질(311)을 선택적으로 제거할 수도 있다.

[0119] 340 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 분리된 합금 나노선(331)을 어닐링(annealing)할 수 있다.

[0120] 일측에 따르면, 340 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 25 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 형성된 합금 나노선을 어닐링할 수 있다.

[0121] 바람직하게는, 340 단계에서 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 제조 방법은 600 ℃의 온도에서 합금 나노선(331)을 어닐링 할 수 있다.

[0123] 도 4는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 HRTEM 이미지와 SAED 이미지를 도시한다.

[0124] 도 4를 참조하면, 도 4의 (a) 내지 (g)는 텅스텐 함량을 서로 달리하여 형성된 130nm 직경의 코발트-텅스텐 합금 나노선에 대한 고해상도 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 이미지와 선택영역 전자회절 분석(selected area electron diffraction, SAED) 이미지를 도시한다.

[0125] 구체적으로, 도 4의 (a) 및 (b)는 텅스텐 함량이 0.0 at.%인 코발트 나노선의 이미지를 도시하고, 도 4의 (c)

및 (d)는 텅스텐 함량이 3.5 at.%인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 이미지를 도시하며, 도 4의 (e) 및 (f)는 텅스텐 함량이 7.5 at.%인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 이미지를 도시하고, 도 4의 (g) 및 (h)는 텅스텐 함량이 25.1 at.%인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 이미지를 도시한다.

[0126] 도 4의 (a) 내지 (h)를 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐의 함량이 증가할수록 원자간 간격이 증가하며 비정질 형태의 나노선이 합성됨을 확인할 수 있다.

[0127] 보다 구체적으로, 도 4의 (c), (e) 및 (g)에 도시된 SAED 이미지에 따르면, 텅스텐 함량이 3.5 at%인 코발트-텅스텐 합금 나노선은 다결정 구조를 가짐으로써 순수한 코발트 나노선 보다 결정도 감소 및 작은 입자 크기를 가짐을 확인할 수 있으며, 텅스텐 함량이 15.8 at%에 도달했을 때 코발트-텅스텐 합금 나노선은 나노 결정 구조(비정질 유사 구조) 및 다결정 구조를 동시에 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0128] 또한, 텅스텐 함량이 15.8 at%에 도달했을 때 코발트-텅스텐 합금 나노선은 도 4의 (g)에 도시된 것과 같이 흐릿한 링 패턴을 나타내며, 이는 해당 나노선이 나노 결정 구조(비정질 유사 구조)를 가져 비정질 형태임을 의미할 수 있다.

[0130] 도 5는 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 XRD 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

[0131] 도 5를 참조하면, 도 5의 (a)는 코발트-텅스텐 합금 나노선의 XRD(x-ray diffraction) 패턴을 도시하고, 도 5의 (b)는 코발트-텅스텐 합금 나노선의 텅스텐 함량 변화에 따른 피크 위치(peak position)의 변화를 도시하며, 도 5의 (c)는 코발트-텅스텐 합금 나노선의 텅스텐 함량 변화에 따른 (002) 평면의 면간 거리(interplanar distance)의 변화를 도시하고, 도 5의 (d)는 코발트-텅스텐 합금 나노선의 텅스텐 함량 변화에 따라 XRD 분석으로부터 유도된 결정 크기(grain size)의 변화를 도시한다.

[0132] 도 5의 (a)에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선 및 순수한 코발트 나노선은 모두 hcp 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0133] 구체적으로, 순수한 코발트 나노선은 결정질 hcp 구조와 강한 hcp (002) 텍스처를 나타내고, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐 함량이 8.5 at%까지 증가할 때는 순수한 코발트 나노선과 유사한 결정질 hcp 구조가 나타나며, hcp (002) 텍스처 또한 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0134] 또한, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 2θ 값은 텅스텐 함량이 3.5 at% 내지 8.5 at% 범위 내에서 변화할 때, 텅스텐 함량의 변화에 대응하여 변하는 것을 확인할 수 있다.

[0135] 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선에 대한 XRD 피크의 위치의 이동은 텅스텐을 코발트 격자(lattice)에 포함시키고, 치환 합금을 형성함에 따라 발생될 수 있다.

[0136] 인접한 두 원자 사이의 평균 거리(d_{avg})는 하기 수학식1을 통해 도출될 수 있다.

[0137] [수학식1]

[0138] $$d_{avg} = 2[r_{Co} + (r_W - r_{Co}) \cdot X_W]$$

[0139] 여기서, r_{co} 및 r_w는 각각 코발트와 텅스텐의 원자의 반지름을 나타내고, X_w는 텅스텐의 원자분율(atomic fraction)을 나타낸다.

[0140] 또한, XRD의 피크 위치는 하기 수학식2의 브래그 식(bragg equation)을 통해 도출될 수 있다.

[0141] [수학식2]

[0142] $$d_{avg} = \frac{\lambda}{2sin\theta}$$

[0143] 여기서, 2θ 는 피크 위치를 나타내고, λ는 $\mathrm{Cu\,K\alpha}$ 파장을 나타낸다.

[0144] 더 큰 원자로 구성된 텅스텐이 호스트 요소인 코발트로 들어가면 호스트 요소 주위에 상당한 응력이 발생하여 전기적 특성에 큰 영향을 미친다. 구체적으로, 유입되는 텅스텐의 함량(원자의 수)가 증가함에 따라, 치환 코발트-텅스텐 합금이 형성될 때 평균 거리(d_{avg})가 증가할 수 있다.

[0145] 다시 말해, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 유입되는 텅스텐의 원자 수가 증가함에 따라, 치환 코발트-텅스텐 합금이 형성될 때, 인접한 두 원자 사이의 평균 거리(d_{avg})가 증가하며, 결과적으로 XRD 피크의 위치는 더 작은 각도로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 도 5의 (b)에 따르면, hcp Co(W) (002)의 회절 피크(diffraction peaks)는 텅스텐 함량이 0.0 at%, 3.5 at%, 7.5 at% 및 8.5 at%일 때, 각각 44.5°, 44.3°, 44.1° 및 44° 로 나타난다.

[0147] 또한, 도 5의 (c)에 따르면, XRD 패턴으로부터 계산된 평면간 거리 d(002)는 텅스텐 함량의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 확인할 수 있으며, d(002) 값의 증가는 전기 비저항의 증가를 의미할 수 있다.

[0148] 도 5의 (d)는 Scherrer 식을 이용하여 계산된 결정립의 크기를 도시하며, 도 5의 (d)에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 코발트 함량이 0 at.% 일때 결정 크기는 38.2 nm이며, 텅스텐 함량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 결정 크기가 5nm 보다 작은 경우 비정질 유사 구조(amorphous-like structure)를 나타낼 수 있다.

[0149] 즉, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐 함량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 작아지고, 특히 텅스텐 함량이 25.1 at.% 일 때 결정 크기가 4 nm 아래로 줄어들어 비정질 유사 구조(나노 결정 구조)를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0151] 도 6은 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 어닐링 온도에 따른 결정성 특성의 변화를 설명하기 위한 도면이다.

[0152] 도 6을 참조하면, 도 6의 (a)는 텅스텐 함량이 25.1 at.%인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 어닐링 온도에 따른 XRD 분석 결과를 도시하고, 도 6의 (b) 내지 (e)는 각각 어닐링을 하지 않은 경우, 400 ℃에서 어닐링을 한 경우, 500 ℃에서 어닐링을 한 경우 및 600 ℃에서 어닐링을 한 경우에 각각 대응되는 코발트-텅스텐 합금 나노선의 SAED 패턴을 도시한다.

[0153] 도 6의 (a)에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 600 ℃에서 어닐링을 할 때, 코발트-텅스텐 금속간 화합물(intermetallic compound)이 형성되어, 전기 비저항이 감소될 수 있으며, 금속간 화합물은 XRD 피크 위치에 대응될 수 있다.

[0154] 여기서, 금속간 화합물은 40.70° ± 0.3°, 43.88° ± 0.3° 및 46.46° ± 0.3° 의 2θ에서 나타날 수 있다.

[0155] 보다 구체적으로, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 400 ℃에서 어닐링을 할 때, 단일의 넓은 XRD 피크를 나타내며, 결정성이 저하된 나노 결정 구조를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0156] 반면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 600 ℃에서 어닐링을 할 때, Co_3W 상의 결정화가 일어나고, 다결정의 hcp Co_3W의 회절 패턴이 나타나며, 결정성이 상당히 향상 되는 것을 확인할 수 있다.

[0157] 또한, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 600 ℃에서 어닐링을 할 때, 결정 크기가 19.7nm로 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 고체 용해 상태에 존재하는 증착된 상태로부터 열처리 후, Co_3W 합금 나노선이 형성되어 내부 응력을 감소시키고 낮은 저항률에 기여한다는 것을 의미한다.

[0158] 어닐링 온도에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 결정 크기(grain size) 및 변형률(microstrain)은 하기 표 2과 같이 도출될 수 있다.

표 2

Annealing temperature (℃)	Grain size, D (nm)	Microstrain, ε ($\times 10^{-2}$)
As-deposited	2.24	4.12
400	2.94	3.12
500	3.77	2.43
600	19.7	0.54

[0159]

[0160] 도 6의 (a) 내지 (e) 및 표 2에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 어닐링에 따른 전기 비저항의 변화는 결정 크기에 반비례하는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 구체적으로, 이후 설명하는 도 7의 (d)에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 400 ℃ 및 500 ℃에서 어닐링 후에는 비저항 값이 128.0 μΩ·cm 및 120.0 μΩ·cm으로 감소하였으며, 600 ℃에서 어닐링 후에는 비저항 값이 87.5 μΩ·cm으로 상당히 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 어닐링 후의 비저항 값의 감소는 결정 크기 증가 및 잔류 응력의 방출에 기인할 수 있다.

[0162] 또한, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 변형률(microstrain) 역시 4.12 (10^{-2})에서 0.54(10^{-2})으로 상당히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0164] 도 7은 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 조성, 나노선 직경 및 어닐링 온도에 따른 전기적 특성 변화를 설명하기 위한 도면이다.

[0165] 도 7을 참조하면, 도 7의 (a)는 텅스텐 함량이 3.5 at. %인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 전류(I)-전압(V) 곡선을 도시하고, 도 7의 (b)는 코발트-텅스텐 합금 나노선의 텅스텐 함량 변화에 따른 전기 비저항의 변화를 도시하며, 도 7의 (c)는 텅스텐 함량이 각각 0.0 at. %, 7.5 at. % 및 25.1 at. %인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 직경의 변화에 따른 전기 비저항의 변화를 도시하고, 도 7의 (d)는 텅스텐 함량이 25.1 at. %인 코발트-텅스텐 합금 나노선의 어닐링 온도의 변화에 따른 전기 비저항의 변화를 도시 한다.

[0166] 도 7의 (a)에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선의 전류는 전압에 따라 선형으로 증가하여, I-V 곡선을 통해 산출된 비저항의 값은 81 μΩ·cm으로 나타났다.

[0167] 또한, 도 7의 (b)에 따르면, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 코발트 함량이 0 at. %일 때 비저항 값이 9.4 μΩ·cm로 나타나고, 코발트 함량이 3.5 at.%일 때 비저항 값이 72.3 μΩ·cm으로 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 최종적으로 코발트 함량이 25.1 at. %까지 증가하면, 비저항 값이 133.8 μΩ·cm까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 즉, 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐 함량이 증가할수록 비저항의 값이 지속적으로 증가하는 경향을 보이지만, 비저항의 값이 가장 클 때에도 TaN 소재 (160 μΩ·cm 내지 400 μΩ·cm) 보다는 비저항이 낮은 것으로 나타났다.

[0169] 도 7의 (c)에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 텅스텐 함량과는 관계없이 직경이 감소하면 비저항이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 텅스텐 함량이 25.1 at.%이고 직경이 30nm일 때, 비저항의 값이 170 μΩ·cm으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0170] 그러나, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 여전히 TaN 소재 (500 μΩ·cm 내지 1,000 μΩ·cm; 30nm 두께) 보다는 비저항이 낮은 것으로 나타났다.

[0171] 도 7의 (d)에 따르면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 어닐링 온도가 500 ℃까지 증가함에 따라 비저항 값은 점차 감소하며, 600 ℃에서 열처리 시에 비저항의 값은 120.0 μΩ·cm에서 87.5 μΩ·cm로 크게

감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 도 8은 일실시예에 따른 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선의 적용예를 설명하기 위한 도면이다.

[0174] 도 8을 참조하면, 도 8의 (a)는 BEOL(back end of line) 층 및 FEOL(front end of line) 층을 포함하는 반도체 소자(800)를 도시하고, 도 8의 (b)는 반도체 소자(800)의 BEOL층에 구비되는 금속 배선층(metal line)(810) 및 비아(via)(820)를 도시하며, 도 8의 (c)는 금속층(811), 라이너(liner)(812), 배리어(barrier)(813) 및 유전체층(dielectric)(814)을 포함하는 금속 배선층(metal line)(810)을 도시한다.

[0175] 예를 들면, 도 8의 (b)에 도시된 참조부호 830의 디바이스들은 트랜지스터 소자일 수 있으며, 금속층(811)은 구리, 코발트 및 텅스텐 중 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.

[0176] 구체적으로, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 반도체 소자(800)의 BEOL층에 구비된 금속 배선층(810), 비아(820) 및 컨택(contact) 중 적어도 하나에 대하여 배리어 및 라이너 중 적어도 하나로 적용될 수 있다.

[0177] 예를 들면, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 금속 배선층(810)의 금속층(811) 상에 형성되는 라이너(812) 및 배리어(813)로 적용될 수 있다.

[0178] 다시 말해, 일실시예에 따른 코발트-텅스텐 합금 나노선은 기존 구리 금속배선 상에 형성되는 Ta 라이너 및 TaN 배리어를 대체할 수 있으며, 이를 통해 구리 금속배선의 급격한 저항 증가를 방지하여 배리어/라이너 이중층의 두께를 감소시킬 수 있다.

[0180] 결국, 본 발명을 이용하면, 전기 도금법을 이용하여 비정질 구조와 낮은 전기 비저항을 갖는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 제공할 수 있다.

[0181] 또한, 금속배선의 저유전율 유전체로의 확산을 방지하는 배리어 및 금속배선 도금을 위한 라이너로서 작용하여 단일층으로 금속 배선 공정에 사용될 수 있는 코발트-텅스텐 합금 나노선을 제공할 수 있다.

[0183] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

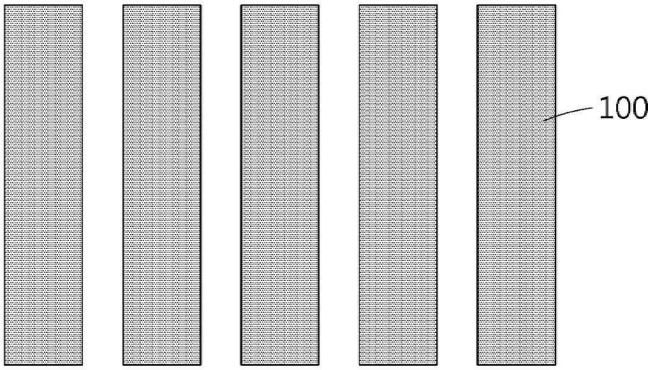
[0184] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

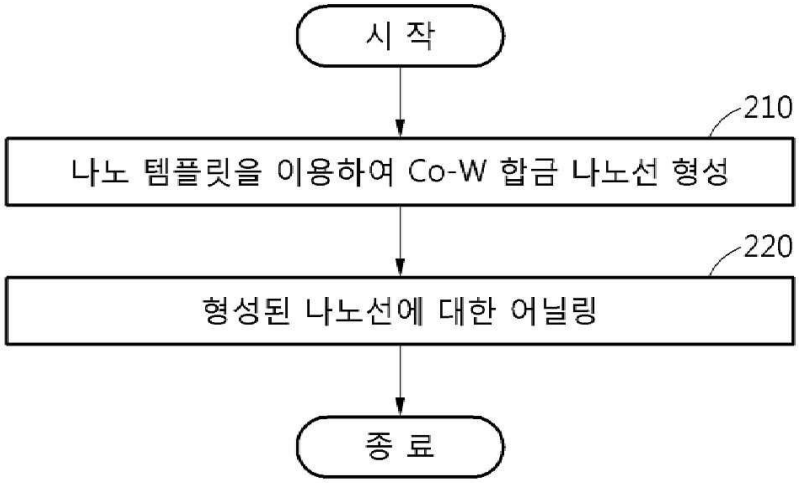
[0186] 100: 코발트-텅스텐 합금 나노선

도면

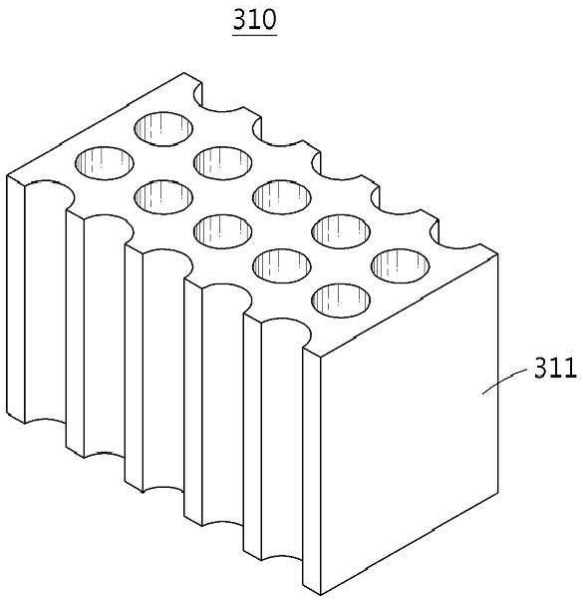
도면1



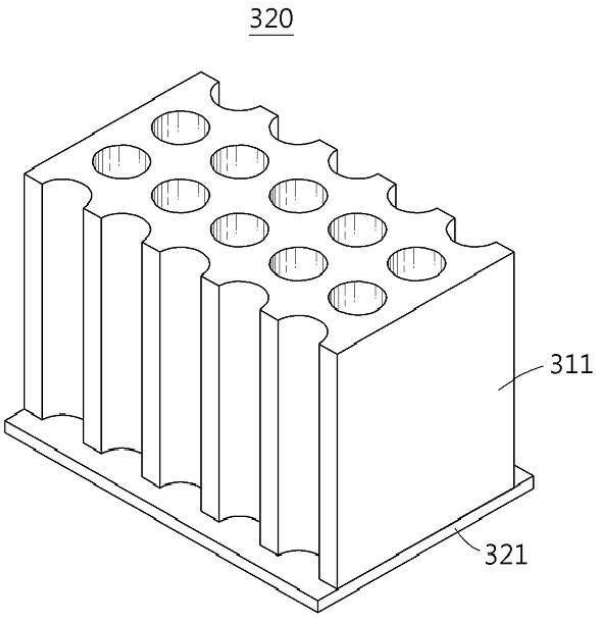
도면2



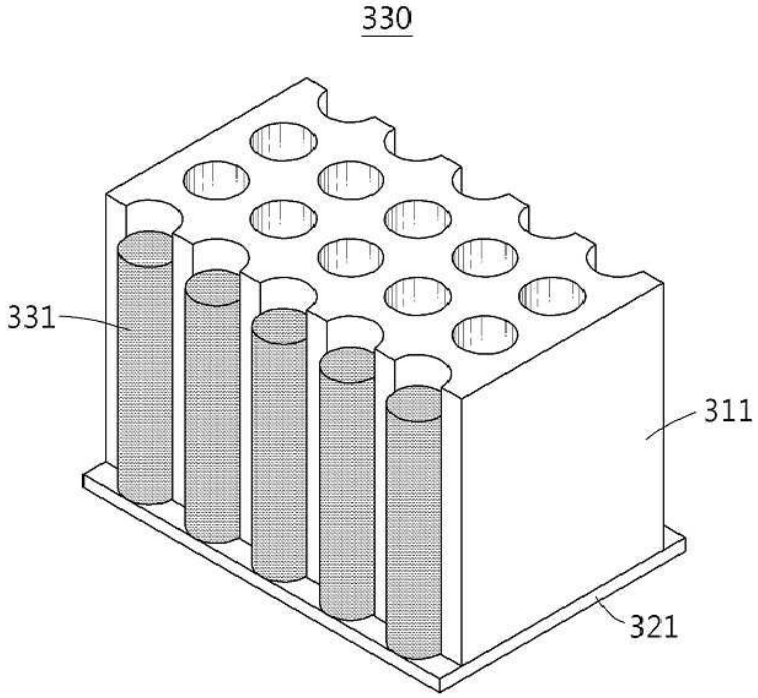
도면3a



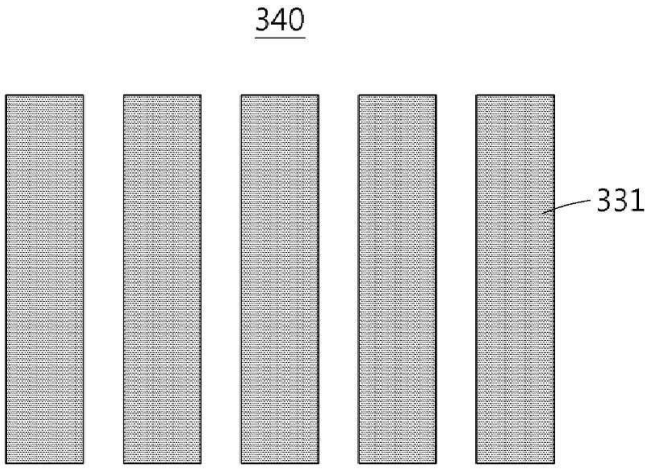
도면3b



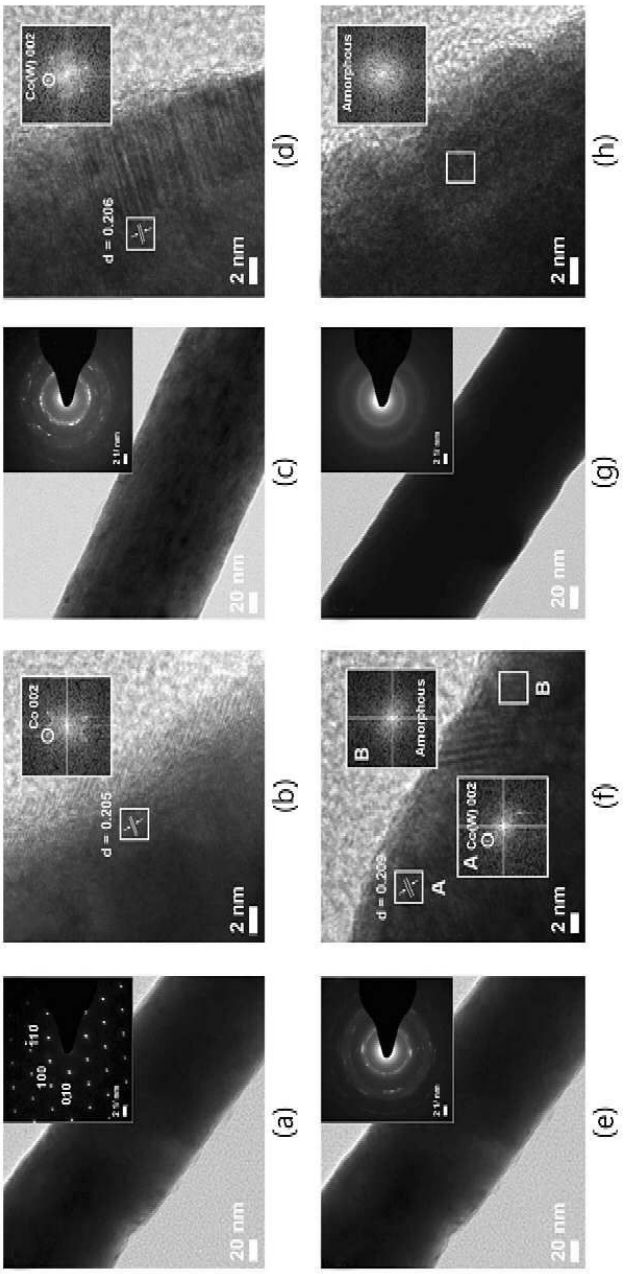
도면3c



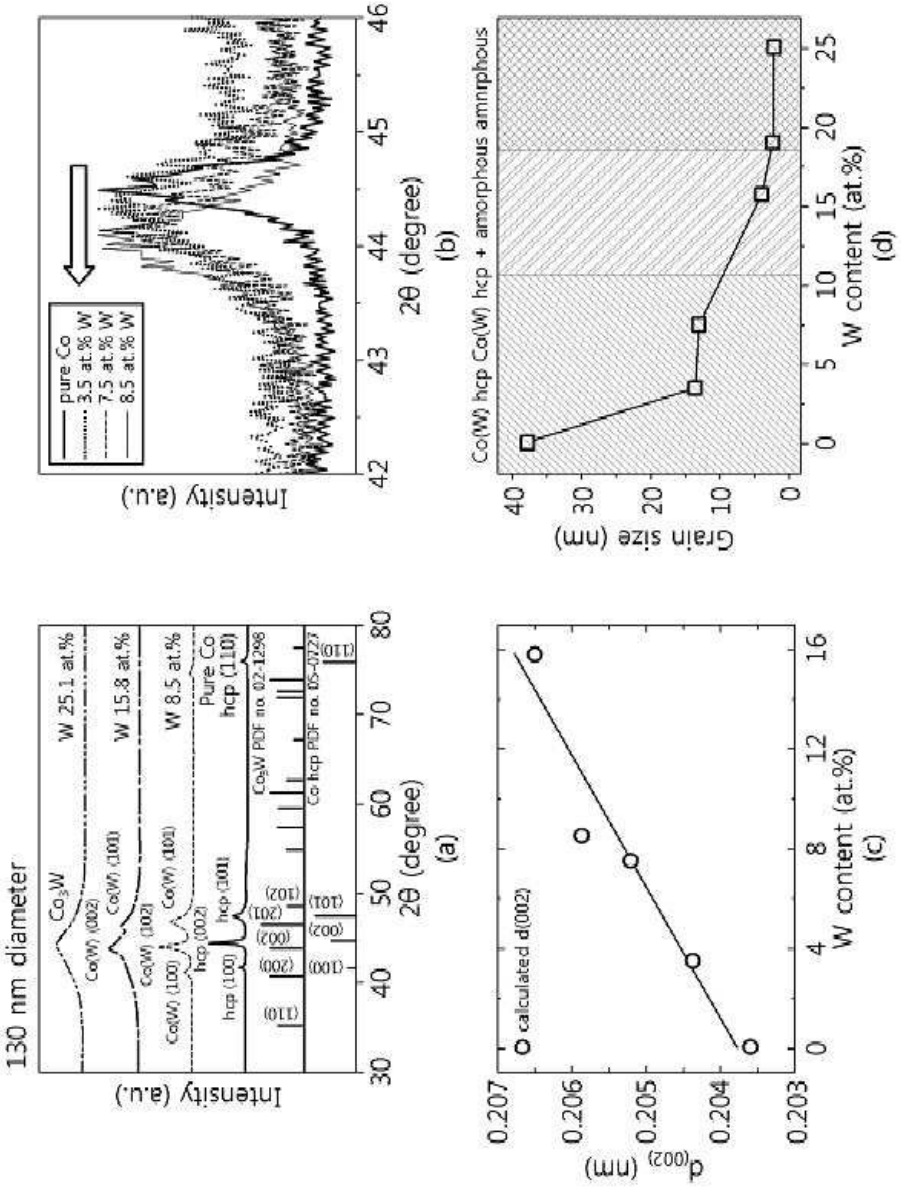
도면3d



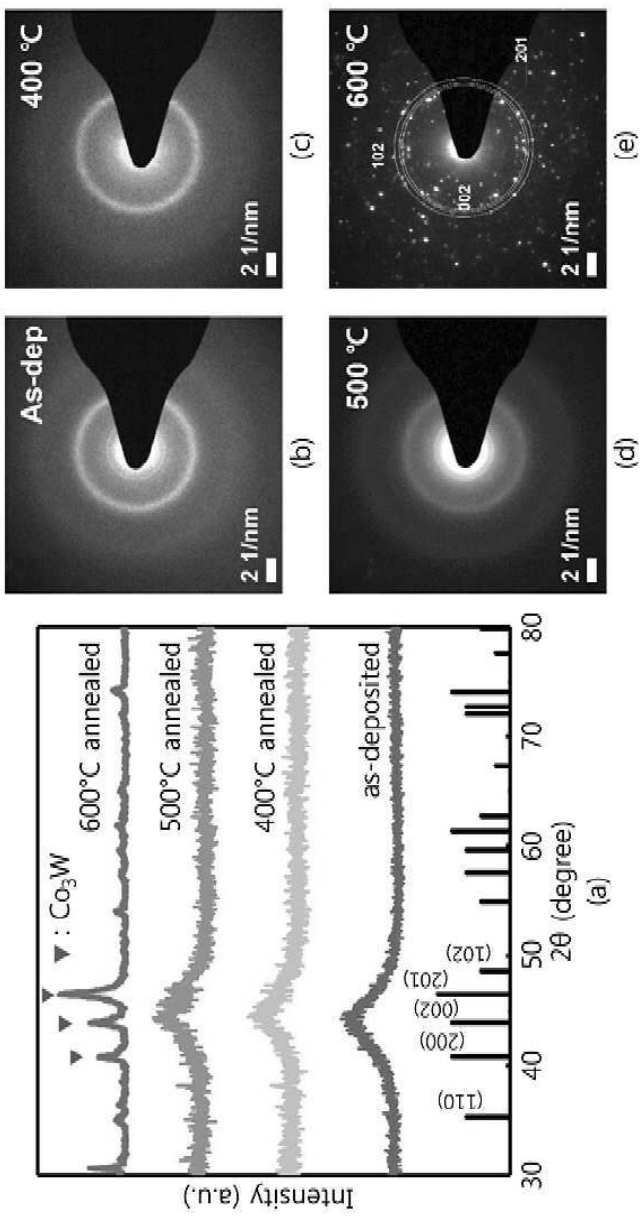
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
100
110
010
Co 002
d = 0.205
Co(W) 002
d = 0.206
A Co(W) 002
Amorphous
A
B
2 nm
20 nm

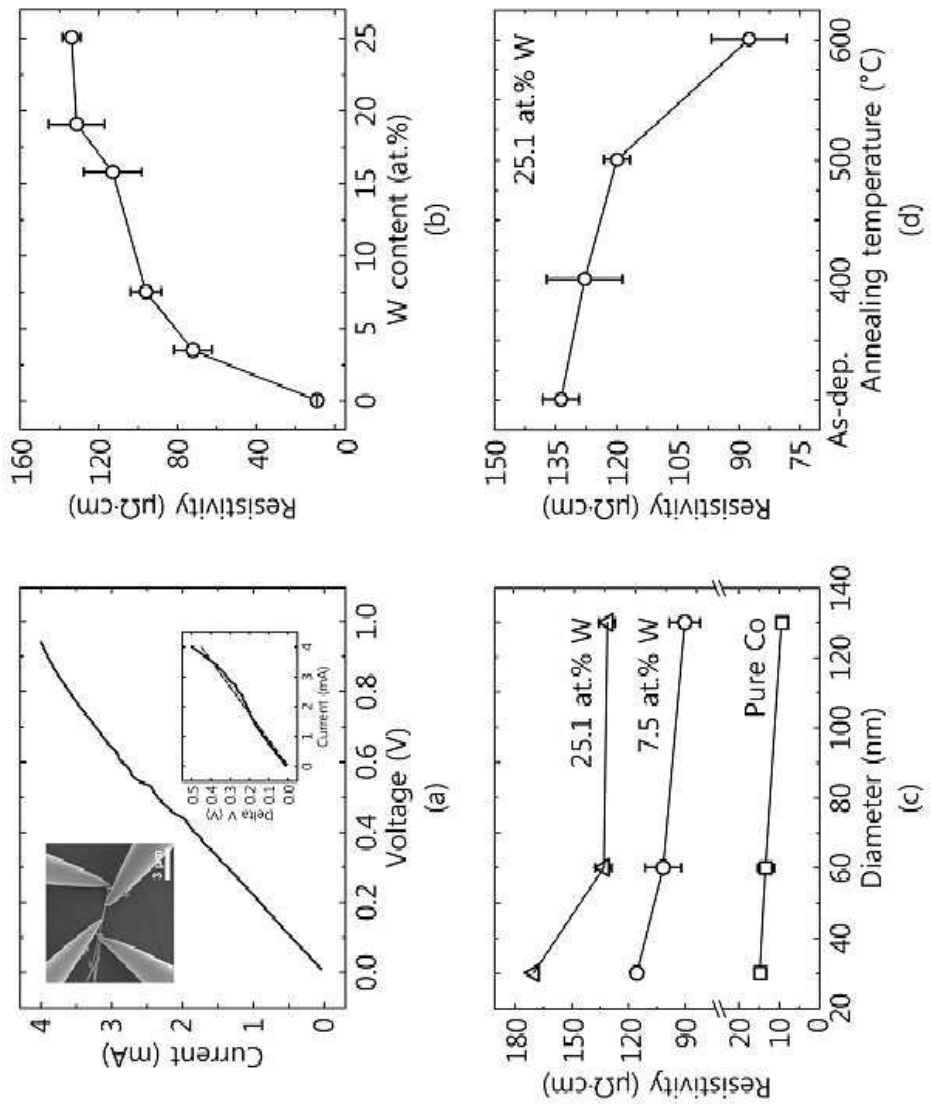
도면5


130 nm diameter
Co3W
W 25.1 at.%
Co(W) (002)
Co(W) (100)
W 15.8 at.%
Co(W) (102)
Co(W) (101)
W 8.5 at.%
Co(W) (100)
hcp (002)
Pure Co
hcp (110)
hcp (100)
hcp (101)
Co3W PDF no. 02-1298
Co hcp PDF no. 05-0727
(110)
(200)
(201)
(002)
(102)
(100)
(002)
(101)
(110)
Intensity (a.u.)
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
(a)
pure Co
3.5 at.% W
7.5 at.% W
8.5 at.% W
Intensity (a.u.)
42
43
44
45
46
2θ (degree)
(b)
d(002) (nm)
0.207
0.206
0.205
0.204
0.203
calculated d(002)
0
4
8
12
16
W content (at.%)
(c)
Co(W) hcp Co(W) hcp + amorphous amrirphous
Grain size (nm)
0
10
20
30
40
0
5
10
15
20
25
W content (at.%)
(d)

도면6


400 °C
2 1/nm
(c)
As-dep
2 1/nm
(b)
600 °C
102
002
201
2 1/nm
(e)
500 °C
2 1/nm
(d)
Intensity (a.u.)
▼: Co_3W
600°C annealed
500°C annealed
400°C annealed
as-deposited
(110)
(200)
(002)
(201)
(102)
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
(a)

도면7


Current (mA)
Voltage (V)
(a)
Resistivity (μΩ·cm)
W content (at.%)
(b)
Resistivity (μΩ·cm)
Diameter (nm)
25.1 at.% W
7.5 at.% W
Pure Co
(c)
Resistivity (μΩ·cm)
25.1 at.% W
As-dep.
Annealing temperature (°C)
(d)

도면8

